

NUEVAS APORTACIONES SOBRE EL EFECTO DE LA ADICION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE SACAROSA AL AGUA DE AMASADO DE HORMIGONES DE CEMENTO PORTLAND

Por ALVARO LOPEZ RUIZ

Doctor en Química Industrial.
Senior Testing Engineer.

Se pone de manifiesto la coincidencia entre las conclusiones del reciente trabajo de R. Ashworth "Some investigations into the use of sugar as an admixture to concrete", con las de una publicación nuestra anterior y con otras investigaciones que se detallan, que confirman el beneficioso efecto de la adición de sacarosa, en proporciones adecuadas, a los hormigones de cemento portland de buena calidad, en cuanto a retardado, docilidad, dispersión y resistencia. Se expone una serie de experiencias realizadas para determinar la variación de la rigidez con el tiempo, que muestran la mayor fluidez, en la mayoría de los casos, de los sistemas adicionados de sacarosa. Se han realizado algunos análisis químicos para determinar la distribución de la sacarosa entre las fases líquida y sólida del sistema agua-cemento y estudiar su estabilidad. Se indican los favorables resultados obtenidos con este aditivo en pruebas a escala real, y se insiste en el peligro de su utilización sin realizar ensayos previos y sin inspección adecuada.

Introducción.

En 1957, en el "Laboratorio de ensayo y proyecto de materiales de construcción de la base de Rota" observamos casualmente, al añadir azúcar a un hormigón con el fin de poner a punto un método de análisis de materia orgánica en hormigones fraguados, que no sólo no disminuyó la resistencia a veintiocho días como se esperaba, sino que aumentó apreciablemente respecto de la del hormigón correspondiente sin adición. También constatamos una reducción de la demanda de agua y un aumento de la docilidad.

Desde entonces hemos continuado investigando en este campo, en el laboratorio de la Base de Rota, en la fábrica "Cementos el Carmen"; del Puerto de Santa María; en la empresa "Cimentaciones Especiales, S. A., Procedimientos Rodio", y en nuestro propio laboratorio. Estos trabajos han cristalizado, en 1958, en la patente "Un procedimiento perfeccionado para la obtención de un plastificante del hormigón" (1); en 1963, en la publicación "Efectos de la adición de pequeñas cantidades de sacarosa al agua de amasado de hormigones de cemento portland" (2), y en 1964, en la patente "Un procedimiento para mejorar las propiedades del cemento destinado a la construcción" (3).

El aditivo ha sido probado en las condiciones de la obra, habiéndose conseguido resultados muy satisfactorios.

La utilización de un retardador-plastificante adecuado y económico tiene múltiples aplicaciones, por ejemplo, en los hormigones bombeados y transportados a largas distancias (*); en los hormigonados por tubería bajo agua o bajo lodos tixotrópicos; en estructuras atrevidas para disminuir las tensiones parásitas; en masas monolíticas de gran volumen para evitar juntas, etc.

(*) En este caso, es muy beneficioso que el agente sea también aireante.

Comentario a un reciente trabajo de R. Ashworth sobre el efecto de la adición de sacarosa al hormigón.

R. Ashworth (*) en su extenso trabajo "Some investigations into the use of sugar as an admixture to concrete" (4), realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Liverpool, bajo la dirección general del profesor J. B. B. Owen, ha llegado a conclusiones semejantes a las de un trabajo nuestro publicado en la revista "Química e Industria" (2), que son las siguientes:

Conclusiones de R. Ashworth:

1. "It has been show that the addition of small quantities of sugar to a Portland cement concrete mix can have a number of beneficial effects. For a mix made with ordinary Portland cement 0,05 % sugar will retard the setting by approximately 4 hours, increase the 7 — and 28 — day compressive and flexural strengths by about approximately 8 % and also give a more workable mix".
2. "Apart from the retarding action which is especially useful in certain circumstances, this increased strength and workability would allow the mix proportions to be redesigned to give a reduction in cement content of up to 15 %. This would result in a saving in material costs of up to 6s. 0d per cu. yd of concrete. The cost of the admixture in this case would be about 2d per cu. yd".
3. "The addition of 0,05 % sugar to the mix does not affect the density, absorption properties, or shrinkage of the concrete, nor is there any evidence of migration of the sugar within the mix. The durability of the concrete is not significantly affected by the presence of sugar, although a secondary effect of any reduction in water/cement ratio on account of the increased strength and workability produced by adding sugar will be to increase the durability".

Conclusiones de A. López Ruiz:

1. La sacarosa añadida al agua de amasado de hormigones de cemento portland, en proporciones comprendidas entre 0,06 por 100 y 0,25 por 100 del peso de conglomerante, se ha comportado como un agente plastificante-retardador muy activo.
2. En las condiciones anteriores, aunque para concentraciones superiores al 0,09 por 100 la sacarosa retardó el fraguado en más de tres días y disminuyó la resistencia a la compresión a los siete días respecto de la del hormigón sin adición, la resistencia fue siempre más elevada a los veintiocho días.
3. El probable aumento de resistencia, obtenido a los veintiocho días por la adición de sacarosa, aún sin reducción del agua de amasado, para adiciones del 0,06 a 0,25 por 100 y a los siete días para concentraciones inferiores al 0,09 por 100 respecto del hormigón sin adición, hay que atribuirlo, en principio, a la mejor dispersión y mezcla del cemento en el hormigón.
4. El efecto retardador de la sacarosa fué menor en un hormigón puzolánico que en los de cemento portland, si bien se conservaron las propiedades plastificantes y dispersantes.

NOTA: Se estima un ahorro del 15 por 100 de cemento, a igualdad de asiento y resistencia a veintiocho días, para una adición de 0,09 por 100 de sacarosa.

Hipótesis para explicar el efecto de la sacarosa.

La interpretación del posible mecanismo físico-químico de la actuación de la sacarosa sobre el sistema agua-cemento, dada en las citadas publicaciones, es la siguiente:

(*) Robert Ashworth, Lecturer in Civil Engineering, University of Liverpool.

Hipótesis expuestas en el trabajo de R. Ashworth:

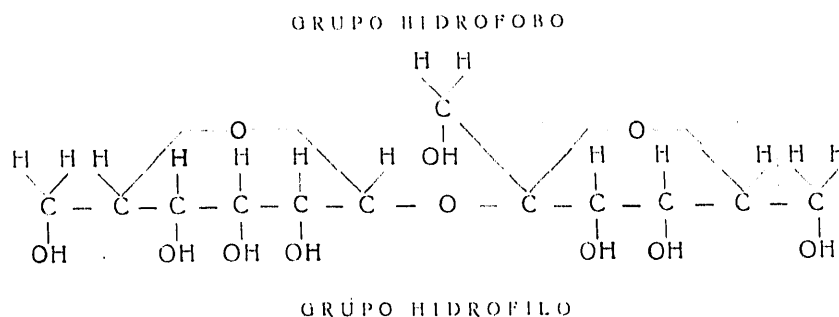
The chemical reactions giving rise to this retardation effect are very complex and not fully understood. It has been suggested by Hansen (5) that admixtures such as sugar containing the group $\text{HO}-\text{C}-\text{H}$ act by forming a layer on the grains of the cement compounds so preventing hydration taking place rapidly.

This increase in workability is a feature of other retarding admixtures as well as sugar. Prior and Adams (6) have suggested that such admixtures are surface active agents which reduce the interfacial tension between molecules and also give a negative charge to the cement particles, causing an electrostatic repulsion which reduces the natural flocculating tendency of the particles and leads to greater dispersion within the system.

Lerch (7) has argued similarly, suggesting in addition that this negative charge results in a protective sheath of oriented water dipoles around each cement particle and frees water from the system, which becomes available to lubricate the mix. Hydration of the cement is partially reduced by the large anions and molecules adsorbed on the surface of the cement particles, and setting and hardening processes are retarded. As reactions take place to form new products, so hydration proceeds in the normal manner but, owing to the greater dispersion of cement particles, it is the more effective and produces an increase of strength in comparison with an untreated mix.

Hipótesis de A. López Ruiz.

Las moléculas de sacarosa, disueltas en el agua de amasado, se fijan por adsorción (posiblemente mediante enlaces de hidrógeno), en la superficie de los constituyentes mineralógicos de los granos de cemento, por su grupo hidrófilo, mientras que el grupo hidrófobo queda orientado en la parte exterior, en contacto con la fase acuosa. Podemos suponer a la molécula adsorbida de sacarosa, orientada de la siguiente manera:



Según esto, los granos de cemento quedarían bloqueados por una película hidrófoba, que produciría los siguientes efectos:

a) Aislaría, siquiera durante algún tiempo, los granos de cemento del agua, lo que "retardaría" las reacciones iniciales de hidratación del cemento, es decir, el fraguado.

b) Disminuiría la "mojabilidad" de los granos de cemento, lo que, dado su gran desarrollo superficial, representaría una disminución notable del "agua adsorbida" y, por tanto, un aumento del "agua libre", que es la que ejerce la lubricación, aumentando por consiguiente la docilidad.

c) Individualizaría los granos y, por tanto, originaría una mejor dispersión y mezcla del cemento en el hormigón, lo que podría explicar los importantes aumentos de resistencia, a partir de cierta edad, producidos por la adición de pequeñas cantidades de sacarosa, que sobrepasan a los aumentos previsibles debidos a la reducción de la relación agua/cemento.

Nuevas experiencias.

A continuación se detallan algunas experiencias que hemos realizado últimamente en relación con el tema en el laboratorio de "Cimentaciones Especiales, S. A. Procedimientos Rodio" y en la obra. La sacarosa se ha añadido a la hormigonera en

disolución acuosa, preparada con anterioridad, que contenía un agente químico para evitar la fermentación. Las dosificaciones porcentuales de sacarosa que figuran en las tablas se refieren al peso de cemento. Las resistencias del hormigón se han determinado a compresión, en probeta cilíndrica de 15×30 cm., moldeadas según la norma ASTM C 31-49, desmoldadas una vez endurecidas y conservadas en la cámara húmeda hasta el momento de la rotura.

a) *Efecto de la adición de pequeñas cantidades de sacarosa sobre la resistencia de hormigones fluidos de 350 Kg./m.³ de cemento portland.*

En la tabla número 1 figuran los resultados obtenidos con hormigones fluidos de 350 Kg./m.³ de cemento "Valderribas", adicionados de 0,03 a 0,12 % de sacarosa.

TABLA NÚM. 1. — *Dosificación y características de hormigones fluidos de 350 Kg./m.³ de cemento "Valderribas", adicionados de pequeñas cantidades de sacarosa. Temperatura, 18-20° C.*

	Hormigón sin aditivo	Hormigón 0,03 % sacarosa	Hormigón 0,06 % sacarosa	Hormigón 0,12 % sacarosa
Cemento	350 Kg./m. ³	350 Kg./m. ³	350 Kg./m. ³	350 Kg./m. ³
Agua	200 »	192 »	187 »	182 »
Arena de río	780 »	780 »	785 »	795 »
Grava rod. de 30 mm.	1 030 »	1 050 »	1 055 »	1 060 »
Sacarosa	—	0,105 »	0,210 »	0,420 »
Asiento	15-17 cm.	15-17 cm.	15-17 cm.	15-17 cm.
Fin de fraguado	< 16 h.	< 16 h.	16-20 h.	25-30 h.
Resistencia a siete días	130 Kg./cm. ²	150 Kg./cm. ²	160 Kg./cm. ²	185 Kg./cm. ²
Resistencia a veintiocho días	190 »	210 »	230 »	255 »

En la tabla número 2 figuran los resultados obtenidos con hormigones fluidos de 350 Kg./m.³ de cemento "Neptuno", de igual relación agua/cemento, con y sin adición de 0,06 % de sacarosa, amasados en las condiciones de la obra. La hormigonera, de eje horizontal, tenía capacidad para masadas de 0,5 m.³. El tiempo de mezcla fue de un minuto, una vez añadidos todos los componentes a la hormigonera. En esta ocasión las probetas se conservaron entre arena húmeda, hasta el momento de la rotura.

TABLA NÚM. 2. — *Resistencia y tiempos de fraguado de hormigones fluidos de 350 kilogramos/m.³ de cemento "Neptuno", de igual relación agua/cemento, con adición de 0,06 % de sacarosa. Temperatura, 16-18° C.*

	Hormigón sin aditivo	Hormigón 0,06 % sacarosa
Cemento	350 Kg./m. ³	350 Kg./m. ³
Sacarosa	—	0,21 Kg./cm. ³
Asiento	18 cm.	> 20 cm.
Agua/cemento	0,60	0,60
Resistencia a veintiocho días	195 Kg./cm. ²	220 Kg./cm. ²
Principio fraguado con aguja Vicat sobre pasta normal	2 h. 30 min.	7 h. 30 min.

Los resultados de la tabla número 1 muestran un aumento medio de la resistencia a siete y veintiocho días del 20 al 25 por 100, producido por la adición de 0,06 por 100 de sacarosa al hormigón respecto de la correspondiente al hormigón sin aditivo, de igual asiento en el cono de Abrams e igual dosificación en cemento.

Los resultados de la tabla número 2 indican que, aunque no se alteró la relación agua/cemento, la adición de 0,06 por 100 de sacarosa aumentó la fluidez del hormigón fresco y la resistencia a veintiocho días en 13 por 100. El principio de fraguado del hormigón con aditivo fue cinco horas mayor que el del correspondiente sin sacarosa.

b) *Efecto de la adición de pequeñas cantidades de sacarosa sobre la rigidez de sistemas agua-cemento de relación 0,50.*

En el estudio de la variación de la rigidez con el tiempo de los sistemas agua-cemento adicionados de sacarosa, se ha utilizado el rigidímetro "Swissboring". Para determinar la rigidez de una pasta o mortero se introducen en el sistema las espas del aparato y se mide el par de torsión necesario para que comiencen a moverse, es decir para que corten la estructura.

La evolución de la curva rigidez-tiempo en el campo de las pequeñas resistencias al corte es de la mayor importancia para el estudio de la docilidad. El principio de fraguado determinado con la aguja de Vicat equivale a una rigidez muy alta, del orden de 170 gr./cm.², por lo que este aparato no es apropiado para nuestro objeto.

En la figura 1.^a se han representado las curvas rigidez-tiempo de sistemas agua-

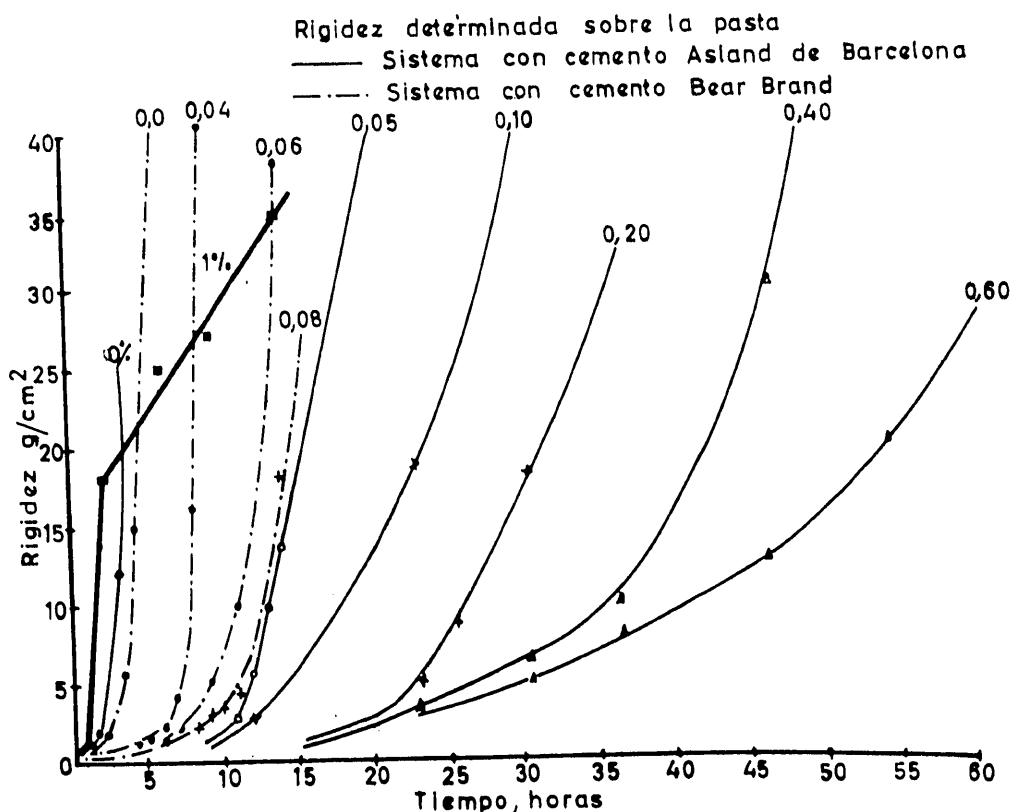


Fig. 1.^a —Curvas rigidez-tiempo de sistemas agua-cemento de relación 0,50 adicionados de sacarosa. Los cementos empleados son "Asland" y "Bear Brand". Temperatura 18-20° C.

cemento de relación 0,50 adicionados de sacarosa, con los cementos "Asland de Barcelona", "Bear Brand" y agua de Madrid.

Los resultados de la figura 1.^a muestran que si bien la adición de sacarosa en proporción creciente prolongó el comienzo de la rigidificación, en el caso del cemento "Bear Brand" al pasar de la dosis del 0,60 al 1,0 por 100 se obtuvo el efecto contrario, es decir, se aceleró el fraguado en vez de retardarle.

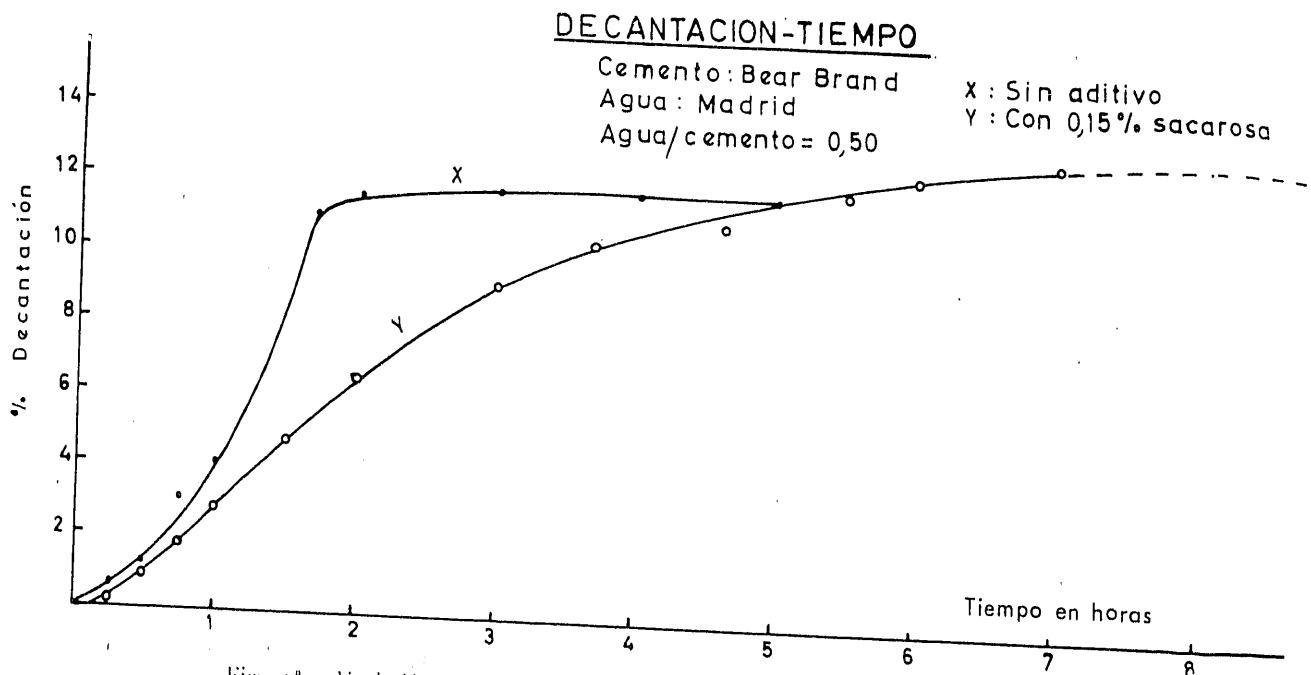


Fig. 2.^a — Variación de la decantación en función del tiempo de un sistema agua-cemento de relación 0,50 adicionado de 0,15 por 100 de sacarosa. Temperatura 18-22° C.

c) *Variación de la decantación en función del tiempo de un sistema agua-cemento de relación 0,50 adicionado de sacarosa.*

En la figura 2.^a se ha representado la variación de la decantación en función del tiempo de un sistema agua-cemento de relación 0,50, de cemento "Bear Brand" y agua de Madrid, con adición de 0,15 por 100 de sacarosa y sin adición. La decantación se determinó en una probeta de un litro.

Los resultados anteriores muestran que las partículas de cemento con 0,15 por 100 de sacarosa sedimentan más lentamente que las no adicionadas, lo que se debe a la acción dispersante de este agente. Sin embargo, la decantación final fue menor en el sistema sin aditivo debido a su mayor velocidad de rigidificación.

Adsorción y oxidación de la sacarosa, adicionada en pequeñas cantidades, en los sistemas agua-cemento.

Se han realizado algunos ensayos químicos para conocer la distribución de la sacarosa en los sistemas agua-cemento y su eventual descomposición. En un trabajo posterior se publicarán las isotermas de adsorción y los resultados sobre la estabilidad química de la sacarosa.

Como método de análisis se ha adoptado una reacción *redox* para valorar el poder reductor correspondiente al grupo aldehído de la glucosa, que se obtiene al desdoblarse la sacarosa, mediante ebullición en agua acidulada con ácido sulfúrico, en dicho monosacárido y en fructosa. El reactivo para la valoración ha sido el permanganato potásico N/10.

Las determinaciones *redox* se han realizado analizando el sistema adicionado de sacarosa y el equivalente sin aditivo que se utilizaba como referencia.

Adsorción de la sacarosa por el cemento portland.

Los primeros ensayos para estudiar la distribución de la sacarosa entre la fase líquida y la fase sólida en los sistemas agua-cemento, se han realizado poniendo en contacto 50 gr. de cemento con 200 c. c. de solución de sacarosa al 0,05 por 100. Al cabo de una hora la concentración en la fase líquida había descendido al 79 por 100 de la inicial y en cuarenta y ocho horas al 39 por 100, lo que equivale a una adsorción en la fase sólida de 0,042 por 100 y 0,12 por 100, respectivamente, referida al peso de cemento.

Variación del poder reductor de los sistemas agua-cemento adicionados de sacarosa.

Para estudiar la transformación de la sacarosa adicionada en pequeñas cantidades en estos sistemas, se prepararon dos mezclas de relación agua-cemento 0,40, una con adición de 0,05 por 100 de sacarosa referida al peso de cemento y otra sin aditivo. Las probetas se conservaron en aire saturado, guardándolas en un desecador con el fondo lleno de agua.

Periódicamente se tomaba una muestra de cada probeta y se analizaba. Se ha observado una disminución progresiva del poder reductor del sistema adicionado de sacarosa, que a los tres meses fué aproximadamente el 50 por 100 del correspondiente al producto añadido.

Posiblemente la sacarosa se oxida con el oxígeno disuelto en el agua y reacciona con el hidróxido cálcico producido durante la hidratación del cemento, obteniéndose finalmente carbonato cálcico. Este proceso de descomposición, que pensamos estudiar más detenidamente, podría significar la total desaparición de la sacarosa adicionada en pequeñas cantidades al cabo de algún tiempo, y que por lo tanto no podría ser detectada en los hormigones.

Pruebas a escala real.

Seguidamente se exponen algunas pruebas a escala real con adición de sacarosa, en ejecuciones delicadas en las que han intervenido cantidades relativamente importantes de hormigón. Era preciso que durante todo el proceso de hormigonado se mantuviera el hormigón en estado fluido-plástico.

En la ejecución de pantalla continua o de pilotes de gran diámetro perforados con lodo bentonítico, o simplemente con agua, el hormigonado se realiza bajo fase líquida, a través de tubería. Es necesario que durante toda la operación el hormigón fluya por la excavación homogéneamente sin producir arrastres del terreno ni de la armadura, debiendo conservar unas características reológicas apropiadas, a veces du-

rante un período de tiempo considerable. Con este fin se han hecho algunas pruebas a escala real en las que se ha utilizado sacarosa como retardador.

a) *Ejecución de un pilote de pruebas de gran diámetro hormigonado bajo lodo bentónico con una dosis moderada de sacarosa como retardador.*

Se ha ejecutado un pilote de pruebas de diámetro 1250 mm. y 25 m.³ de volumen, en el que se ha utilizado como retardador sacarosa en dosis moderada. El hormigonado se ha realizado bajo lodo bentónico, a través de tubo de ϕ 20 centímetros. En la tabla número 3 figura la dosificación del hormigón y sus características. Se indica también la resistencia del hormigón correspondiente sin aditivo, de igual consistencia.

TABLA NÚM. 3. — *Dosificación y características del hormigón empleado en la ejecución de un pilote de pruebas de gran diámetro con adición de 0,05 % de sacarosa. Temperatura, 18-20° C.*

		RESISTENCIA A COMPRESION A 28 DIAS	
		Hormigón sin aditivo	Hormigón con 0,05 % sacarosa
Cemento Aslund	350 Kg./m. ³	170 Kg./cm. ²	215 Kg./cm. ²
Agua	185 »		
Arena	790 »		
Grava rod. de 35 mm.	1 040 »		
Sacarosa	0,175 »		
Asiento	18 cm.		
Tiempo para 10 gr./cm. ² de rigidez del mortero	5 horas.		

El hormigonado duró tres horas y media y transcurrió satisfactoriamente. El hormigón desbordó en estado fluido sin levantar las armaduras y sin desniveles en su superficie al aflorar. No fué preciso reducir la longitud de la tubería de hormigonar durante todo el proceso.

La determinación de la rigidez del hormigón se realizó de la siguiente manera: Se pasó una porción de la muestra de hormigón tomada para el moldeado de probetas por un tamiz de 2 mm. de luz y se determinó su rigidez en función del tiempo con rigidímetro. Se considera que el hormigón se mantiene en buenas condiciones de fluidez mientras la rigidez del mortero no pasa de 10 gr./cm.². Se alcanzó este valor a las cinco horas.

b) *Ejecución de un pilote de pruebas de gran diámetro hormigonado bajo agua, con una dosis alta de sacarosa como retardador.*

Se ha ejecutado un pilote de pruebas de ϕ 1080 mm. y 30 m. de profundidad, hormigonado bajo agua, a través de tubería de ϕ 20 cm., con dosis alta de sacarosa como retardador.

La dosificación y características del hormigón empleado en la prueba figuran en la tabla número 4.

TABLA NÚM. 4. — *Dosificación y características del hormigón empleado en la ejecución de un pilote de pruebas de gran diámetro con adición de 0,12 % de sacarosa. Temperatura media, 16° C.*

Cemento Asland	400 Kg./m. ³	Tiempo para una rigidez de 10 gr./cm. ² en mortero	8 horas.
Agua	210 »	Fin de fraguado	< 46 horas.
Arena	850 »	Resist. a veintiocho días	265 Kg./cm. ²
Carbancillo	340 »	Resist. a seis meses	320 »
Gravilla rod. 20 mm.	575 »	Resist. a un año	350 »
Sacarosa	0,480 »		
Asiento	18-20 cm.		

El tiempo de hormigonado fué superior a ocho horas, a pesar de lo cual se pudo terminar el pilote satisfactoriamente, gracias al prolongado efecto retardador de la sacarosa en dosis del 0,12 por 100.

Incompatibilidad de la sacarosa con algunos cementos.

En una proporción de aproximadamente el 10 por 100 de los cementos nacionales ensayados, y en ningún caso en los de importación, la adición de sacarosa ha sido incompatible con el conglomerante. En tales casos se ha producido fraguado casi inmediato, y ha aumentado la demanda de agua en vez de disminuirla. Este efecto pernicioso, no señalado por R. Ashworth, siempre le hemos observado con los cementos de menor calidad, posiblemente faltos de cocción.

Conclusiones.

I. Los resultados de nuestras investigaciones durante más de ocho años, acerca del efecto dispersante, plastificante y retardador de la sacarosa sobre las propiedades de los hormigones de cemento portland, se han visto confirmados recientemente por el trabajo de R. Ashworth realizado en la Universidad de Liverpool.

II. Los ensayos de decantación han probado el efecto dispersante de la sacarosa en los sistemas agua-cemento, si bien la decantación final fué menor en los sistemas sin aditivo debido a su mayor velocidad de rigidificación.

III. La determinación de las curvas rigidez-tiempo de pastas y morteros con rigidímetro, ha demostrado que la acción retardadora de la sacarosa no se limita al principio de fraguado normal, sino a todo el proceso de rigidificación, lo que explica el efecto de este agente sobre la docilidad de hormigones y morteros.

IV. Aunque el efecto varía con el tipo de cemento, se estima que la adición al hormigón de 0,06 por 100 de sacarosa, además de producir un intenso efecto retardador, origina un aumento de la resistencia a compresión a siete y veintiocho días del 20 al 25 por 100 respecto de la del hormigón correspondiente sin aditivo, de igual consistencia en el cono de Abrams.

V. Se ha observado una disminución con el tiempo del poder reductor de los sistemas agua-cemento adicionados de pequeñas cantidades de sacarosa, lo que implica la posibilidad de una descomposición total de este producto con el tiempo.

VI. La sacarosa adicionada a hormigones fluidos en dosis de 0,05 y 0,12 por 100 se ha comportado satisfactoriamente como retardador de fraguado en pruebas a escala real de hormigonado bajo agua, conservando el hormigón una rigidez inferior a 10 gr./cm.², determinada sobre el mortero cribado por el tamiz de 2 milímetros, durante cinco y ocho horas, respectivamente.

VII. Aproximadamente en el 10 por 100 de los cementos nacionales ensayados y en ninguno de los de importación, la sacarosa adicionada en pequeñas proporciones ha sido incompatible con el cemento. En estos casos se produjo fraguado rápido en vez de lento. Lo mismo se ha observado con un cemento de importación para una dosis de sacarosa excepcionalmente elevada. Ninguno de estos efectos desfavorables se cita en el trabajo de R. Ashworth.

VIII. La incompatibilidad de algunos cementos con la sacarosa hace imprescindible que su empleo, al igual que con los demás agentes químicos de adición al hormigón, se verifique bajo inspección adecuada y que se realicen previamente ensayos con cada partida de cemento.

Reconocimiento.

Deseamos expresar nuestra gratitud a "Cimentaciones Especiales, S. A., Procedimientos Rodio" y, en especial, al ingeniero E. Bolomey por su confianza y apoyo para realizar pruebas a escala real. Asimismo, al químico L. Portejo y al técnico F. Martínez Mínguez por su colaboración.

Bibliografía.

1. A. LÓPEZ RUIZ: *Un procedimiento perfeccionado para la obtención de un plastificante del hormigón*. Patente de invención número 239.501. Enero 1958.
2. — "Efecto de la adición de pequeñas cantidades de sacarosa al agua de amasado de hormigones de cemento portland". *Química e Industria*. Septiembre-octubre 1963.
3. — *Un procedimiento para mejorar las propiedades del cemento destinado a la construcción*. Patente de invención número 296.866 Febrero 1964.
4. R. ASHWORTH: "Some investigations into the use of sugar as an admixture to concrete". *Proc the Institution of Civil Engineers*, June 1965, Paper n° 6770.
5. W. C. HANSEN: "Oil well cements". *Proc. 3rd Int. Symp. on the chemistry of cement*. London. 1952, pp. 598-627.
6. M. E. PRIOR and A. B. ADAMS: "Introduction to producers papers on water-reducing admixtures and set-retarding for concrete". A.S.T.M. Special Technical Publication n° 266. Philadelphia, 1960, pp. 170-179.
7. W. LERCH: "Water-reducing, set retarding admixtures. Parts I and II". *Modern Concrete*, volume 24, nos. 8 and 9, December and January 1961.